

Corresponding
U.S. Pat. No. 6096438

A copy of the cited reference(s)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-3873

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	FI	
H01L 21/285	301	H01L 21/285	301L
			S
C23C 14/14		C23C 14/14	B
G02F 1/1343		G02F 1/1343	
// C23C 14/34		C23C 14/34	A
		審査請求 未請求	請求項の数12 OL (全10頁)

(21) 出願番号 特願平10-93780

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月7日

(31) 優先権主張番号 特願平9-96038

(32) 優先日 平9(1997) 4月14日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 高木 勝寿

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 大西 隆

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 明田 莞

(54) 【発明の名称】 半導体電極用 Al-Ni-Y 合金薄膜および半導体電極用 Al-Ni-Y 合金薄膜形成用スパッタリングターゲット

(57) 【要約】

【課題】 $5 \mu\Omega\text{cm}$ 以下の比抵抗とヒロック耐性の両特性とともに、高い絶縁耐圧性を有する半導体電極用 Al 合金薄膜を提供し、更に該半導体電極用 Al 合金薄膜を形成するための Al 合金スパッタリングターゲットも提供する。

【解決手段】 半導体電極用 Al 合金薄膜を、Ni を 0.3 at% 以上、Y を 0.3at% 以上含有し、かつ $0.22 C_{Ni} + 0.74 C_Y$ を 1.6 at% 以下 (但し、 C_{Ni} : Ni 含有量(at%)、 C_Y : Y 含有量(at%))とした組成の Al 合金とする。また、この Al 合金薄膜形成用ターゲットを、Ni と Y とを含む組成の Al 合金とする。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合金成分として、Niを0.3 at% 以上、Yを0.3at%以上含有し、かつ $0.22 C_{Ni} + 0.74 C_Y$ を1.6 at% 以下（但し、 C_{Ni} :Ni含有量(at%)、 C_Y :Y含有量(at%)）としたAl合金薄膜よりなり、合金薄膜の比抵抗が $5 \mu\Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とするヒロック耐性と陽極酸化膜の絶縁耐圧性が優れる半導体電極用低比抵抗Al-Ni-Y合金薄膜。

【請求項2】 前記合金薄膜が、スパッタリング法により形成されている請求項1に記載のヒロック耐性と陽極酸化膜の絶縁耐圧性が優れる半導体電極用低比抵抗Al-Ni-Y合金薄膜。

【請求項3】 前記NiとYとが金属間化合物として前記合金薄膜内で析出している請求項1又は2に記載のヒロック耐性と陽極酸化膜の絶縁耐圧性が優れる半導体電極用低比抵抗Al-Ni-Y合金薄膜。

【請求項4】 前記NiとYとの金属間化合物が、前記合金薄膜が熱履歴を受けることにより析出したものである請求項1乃至3のいずれか1項に記載のヒロック耐性と陽極酸化膜の絶縁耐圧性が優れる半導体電極用低比抵抗Al-Ni-Y合金薄膜。

【請求項5】 前記ヒロック耐性が、前記合金薄膜の繰返し熱履歴に対するヒロック耐性である請求項1乃至4のいずれか1項に記載のヒロック耐性と陽極酸化膜の絶縁耐圧性が優れる半導体電極用低比抵抗Al-Ni-Y合金薄膜。

【請求項6】 前記絶縁耐圧性が、前記合金薄膜の陽極酸化膜形成時の電圧よりも高い絶縁状態破壊電圧を有するものである請求項1乃至5のいずれか1項に記載のヒロック耐性と陽極酸化膜の絶縁耐圧性が優れる半導体電極用低比抵抗Al-Ni-Y合金薄膜。

【請求項7】 前記半導体電極が液晶ディスプレイ用である請求項1乃至6のいずれか1項に記載のヒロック耐性と陽極酸化膜の絶縁耐圧性が優れる半導体電極用低比抵抗Al-Ni-Y合金薄膜。

【請求項8】 前記Al合金薄膜上に陽極酸化皮膜を形成した請求項1乃至7のいずれか1項に記載のヒロック耐性と陽極酸化膜の絶縁耐圧性が優れる半導体電極用低比抵抗Al-Ni-Y合金薄膜。

【請求項9】 合金成分として、NiとYを含有したAl合金よりなることを特徴とする半導体電極用Al-Ni-Y合金薄膜形成用スパッタリングターゲット。

【請求項10】 合金成分として、Niを0.3 at% 以上、Yを0.3at%以上含有し、かつ $0.22 C_{Ni} + 0.74 C_Y$ を1.6以下（但し、 C_{Ni} :Ni含有量(at%)、 C_Y :Y含有量(at%)）としたAl合金よりなる請求項9に記載の半導体電極用Al-Ni-Y合金薄膜形成用スパッタリングターゲット。

【請求項11】 前記ターゲットが、溶解鋳造法またはスプレーフォーミング法により製造されたAl合金からなる請求項9または10に記載の半導体電極用Al-Ni-Y合

金薄膜形成用スパッタリングターゲット。

【請求項12】 前記半導体電極が液晶ディスプレイ用である請求項9乃至11のいずれか1項に記載の半導体電極用Al-Ni-Y合金薄膜形成用スパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体電極用Al-Ni-Y合金薄膜及びAl-Ni-Y合金薄膜形成用スパッタリングターゲットに関し、特に、薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor）を有するアクティブマトリクス型液晶ディスプレイの電極（薄膜状の配線及び電極自体）として好適な、半導体電極用Al-Ni-Y合金薄膜及びAl-Ni-Y合金薄膜形成用スパッタリングターゲットに関する。

【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレイ（Liquid Crystal Display、以下LCDと言う）は、従来の表示機器であるブラウン管に比べ、薄型化・軽量化・低消費電力化がはかれ、しかも高い解像度の画像が得られる。そのため、近年、テレビやノート型パーソナルコンピュータなどに広く利用されている。かかるLCDとして最近では、更に画像品質を高めるために、LCD内部にスイッチング素子として半導体装置である薄膜トランジスタ（以降TFTという）を組み込んだ構造のLCDが提案され、広く用いられてきている。ここで、TFTとは、ガラス等の絶縁基板上に形成された薄い半導体薄膜に、薄膜状金属よりなる半導体電極（薄膜状の配線及び電極）が接続してなる能動素子を言う。したがって、半導体電極とは、TFTの一部として使用される電極であって、薄膜状の配線と電極自体とを含むものと定義する（以降も同様）。尚、TFTとなった状態においては、配線と電極自体とは電気的に接続されている。

【0003】上記LCDに使用される半導体電極用薄膜（以下、単に電極用薄膜と言う）に要求される特性は種々あるが、まず、特に低比抵抗と高ヒロック耐性が重要である。このうち、まず、低比抵抗について説明する。LCDの電極用薄膜として使用される材料の比抵抗は、それらを流れる電気信号の伝達速度に影響する。例えば、比抵抗が高い材料を電極用薄膜に用いると、電気信号の伝達速度が遅くなり、その結果、信号遅延がLCD自体の性能上の問題となる。近年のLCDの大画面化或いは高精細化の動きにより、信号の遅延を防止するために低比抵抗化が最も重要な要求特性になりつつある。

【0004】次に、ヒロック耐性について説明する。電極用薄膜として使用される材料は、LCDの製造工程において、薄膜トランジスタを形成するなどの電極用薄膜形成後の製造工程において、300～400℃程度の繰返し（複数回の）熱履歴を受ける。これは、LCDの製造工程では、前記電極用薄膜形成工程に続いて、Si半導体

層などの形成工程など、幾つかの加熱を必要とする工程が存在するからである。このような場合、LCDの電極用薄膜としてAl薄膜を用いると、前記繰り返しの熱履歴によって、ヒロックと言われる微小な凸凹が表面に生じる問題点がある。このヒロックは、ガラス基板とAl薄膜との間における熱膨張係数の違いに起因する圧縮応力が駆動力となって発生する半球状の突起である。通常 TFT-LCDでは電極用薄膜が、LCD積層構造の最下層となるため、かかるヒロックが発生すると、更にその上に、他の薄膜を平坦に積層できなくなるという問題を引き起こす。更に絶縁薄膜を上部に積層させた電極用薄膜においてヒロックが発生すると、これらのヒロックが、前記絶縁薄膜を突き破り、層間における電気的な短絡（絶縁不良）を引き起こすという問題を生じる。

【0005】したがって、LCDの電極用薄膜材料には、前記低比抵抗の他に、前記熱履歴を受けてもヒロックが発生しないヒロック耐性が要求される。このため、従来から、これらLCDの半導体用電極のうち、TFTを搭載したLCD（以降 TFT-LCDという）の電極材料としては、Ta、Mo、Cr、Ti等の高融点金属が使用されている。しかし、これら材料は、ヒロック耐性には優れるものの、薄膜形状での比抵抗値が大きく、Taで約180、Moで約50、Crで約50、Tiで約80 $\mu\Omega\text{cm}$ であり、いずれも前記要求比抵抗5 $\mu\Omega\text{cm}$ よりもはるかに大きい。

【0006】また、低比抵抗の半導体用電極材料として、Au、Cu及びAlなどの材料が挙げられる。しかし、Auはシート状電極（即ち電極膜（配線膜等）の成膜後に所定パターン形状にするのに必要なエッチングの特性が悪く、しかも高価である。又、Cuは膜の密着性及び耐食性に問題があり、いずれも実用に適さない。一方、Alはヒロック耐性に劣る。

【0007】このため、低比抵抗およびヒロック耐性の両方に優れた半導体用電極材料として、本発明者らは、先に、Al-Ta および Al-Ti 等の Al 合金薄膜を特開平5-100248号公報で、また、Al-Fe 系 Al 合金薄膜（Fe、Co、Ni、Nd、Ru、Rh、Irのうちの1種又は2種以上）を特開平7-45555号公報等で提案している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】近年、LCDは、益々大画面化と高精細化（高解像度化）が進んでおり、これに伴い、LCDの電極用薄膜の形状は、より微細化される傾向にある。このような形状の微細化、即ち形状の変化は、配線や電極部分の電気抵抗の増加をもたらす、この結果生じる電気信号の遅延が、LCD自体を高性能化する上での大きな問題となる。このLCDの電極用薄膜の形状の微細化に伴う電気信号の遅延を防止するためには、例えばカラーLCD、特に画面サイズが10インチ以上のカラーLCDでは、半導体用電極の比抵抗値（電気抵抗率値）を5 $\mu\Omega\text{cm}$ 以下にすることが必要である。

【0009】しかし、前記Al-Ta、Al-Ti、Al-Fe系お

よびAl-Nd等のAl合金薄膜では、合金元素のTa、Ti、Fe系、Ndなどの含有がヒロック耐性の向上をもたらしているものの、一方では、これら合金元素の含有が比抵抗の増大をもたらすため、5 $\mu\Omega\text{cm}$ 以下の比抵抗とヒロック耐性の特性を両立することは難しかった。

【0010】更に、LCD製造工程において、電極用薄膜が受ける熱履歴は一回とは限らず、前記した通り、複数回繰り返される状況にある。したがって、LCDの電極用薄膜用材料には、この繰り返しの熱履歴に対して高いヒロック耐性を有することが求められる。しかし、前記、Al-Ta、Al-Ti、Al-Fe系およびAl-Nd等の合金薄膜では、一回目の熱履歴に対してはヒロックの発生が抑えられるもの、二回目以降の熱履歴ではヒロックが発生してしまうという問題もある。即ち、これら合金薄膜では繰り返しの熱履歴に対して高いヒロック耐性を有することができない。

【0011】また、最近では、これらAl合金薄膜を陽極酸化して、この陽極酸化膜をゲート絶縁薄膜として用いる試みがなされており、この場合、Al合金薄膜には、5 $\mu\Omega\text{cm}$ 以下の比抵抗とヒロック耐性の両者特性とともに、更にAl合金薄膜の陽極酸化膜には高い絶縁耐圧性が求められるようになっている。しかし、前記Al-Ta、Al-Ti、Al-Fe系およびAl-Nd等の合金薄膜では、5 $\mu\Omega\text{cm}$ 以下の比抵抗とヒロック耐性の両者特性を兼ね備え、なおかつ要求される陽極酸化膜の高い絶縁耐圧性を有することができない。

【0012】この点をより具体的に説明すると、従来からLCDのスイッチング素子である薄膜トランジスタのゲート絶縁薄膜には、層間において高い絶縁耐圧性が要求される。従来、ゲート絶縁薄膜にはSiN薄膜が使用されてきたが、このSiN薄膜では材質的にピンホールを完全に除去することが難しい。そして、このピンホールが、更にはSiN薄膜蒸着時に発生するパーティクル等起因する欠陥が、SiN薄膜の絶縁耐圧性を劣化させるため、SiN薄膜のみでは、十分な絶縁耐圧性を確保するのは困難であった。このため、現在では、ゲート電極薄膜を陽極酸化して、上層に陽極酸化膜を形成し、その上にSiN薄膜を蒸着する、陽極酸化膜/SiN薄膜の2層構造のゲート絶縁薄膜が、一般的に使用されている。

【0013】そして、更に、今日では、LCD工程の簡略化の観点から、前記2層構造のゲート絶縁薄膜を、陽極酸化膜単層のゲート絶縁薄膜とすることが指向されている。この場合、LCDの前記合金の電極用薄膜を陽極酸化して形成される、ゲート絶縁薄膜用陽極酸化膜には、SiN薄膜並みの高い絶縁耐圧性を有することが求められている。この絶縁耐圧性とは、前記合金の電極用薄膜の陽極酸化膜が、この陽極酸化膜形成時の電圧よりも高い絶縁状態破壊電圧を有することである。仮に、陽極酸化膜の絶縁状態破壊電圧が、陽極酸化膜形成時の電圧よりも低いと、TFTのゲート絶縁薄膜間において、電気的な短

絡(絶縁不良)が起こり、それが原因となるTFTの動作不良などの問題を生じる。しかし、前記Al-Ta、Al-Ti、Al-Fe系およびAl-Nd等の合金薄膜の陽極酸化膜では、このSiN薄膜並みの高い絶縁耐圧性を有することができず、前記陽極酸化膜単層のゲート絶縁薄膜化に対応できない。

【0014】以上述べた通り、従来の薄膜材料では、今日のLCDの電極用薄膜に要求される前記諸特性を満足できない。したがって、このLCDの電極用薄膜に適した薄膜材料、即ち、低比抵抗と、高いヒロック耐性の両特性を満足するとともに、更に陽極酸化膜の高い絶縁耐圧性をも兼ね備える薄膜材料は、今まで無かったのが実情である。

【0015】本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、従来のAl合金薄膜がもつ問題を解消し、今日のLCDの電極用薄膜に要求される $5\mu\Omega\text{cm}$ 以下の比抵抗と、薄膜への繰り返しの熱履歴に対する高いヒロック耐性と、薄膜の陽極酸化膜がSiN薄膜並みの高い絶縁耐圧性を兼ね備える半導体電極用Al合金薄膜を提供しようとするものである。また、該半導体電極用Al合金薄膜を形成するためのAl合金スパッタリングターゲットを提供しようとするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明に係る半導体電極用Al合金薄膜は、合金成分として、Niを0.3at%以上、Yを0.3at%以上含有し、かつ $0.22C_{Ni}+0.74C_Y$ を1.6at%以下(但し、 C_{Ni} :Ni含有量(at%)、 C_Y :Y含有量(at%))としたAl合金薄膜よりなることを要旨とする。

【0017】半導体電極用Al合金薄膜を、前記組成とすることにより、 $5\mu\Omega\text{cm}$ 以下の比抵抗とヒロック耐性の両特性とともに、陽極酸化膜の絶縁耐圧性を兼ね備える特性が得られるが、前記合金薄膜自体は、スパッタリング法により形成されることが好ましい。

【0018】また、本発明に係る半導体電極用Al合金薄膜は、固溶した合金成分であるNiとYの一部又は全部を、 Al_3Ni 、 Al_3Y 、 Ni_2Y_3 等の金属間化合物として析出させ、Al合金薄膜の電気抵抗値 $5\mu\Omega\text{cm}$ 以下とすることが好ましい。

【0019】更に本発明では、この半導体電極用Al合金薄膜をスパッタリング法等の蒸着により得るためのターゲットとして、合金成分としてNiとYを含有するAl合金とする。このターゲットの合金組成としては、Niを0.3at%以上、Yを0.3at%以上含有し、かつ、 $0.22C_{Ni}+0.74C_Y$ を1.6at%以下(但し、 C_{Ni} :Ni含有量(at%)、 C_Y :Y含有量(at%))としたAl合金とし、Al合金薄膜の前記組成範囲と略同一の組成範囲とすることが好ましい。

【0020】本発明者等は、Alに種々の元素を添加したAl合金ターゲットを製作し、これらターゲットを使用し、スパッタリング法により種々の組成のAl合金薄膜を

形成し、これらAl合金薄膜の、比抵抗、ヒロック耐性、陽極酸化膜の絶縁耐圧性等の諸特性を調べた。その結果、特定組成のAl-Ni-Y合金薄膜が、ヒロック耐性に優れて成膜後(電極膜形成後)の熱履歴を受けてもヒロックが生じ難く、繰り返しの熱履歴に対して高いヒロック耐性を得ることが可能であること、更に該熱履歴を受けた後に、Al合金薄膜の比抵抗が低下することを知見した。また、この特定組成のAl-Ni-Y合金薄膜が、前記熱履歴の前(或いは更に熱履歴時点)及び後で、各々必要な高ヒロック耐性及び低比抵抗の条件を充たすとともに、更に陽極酸化膜の絶縁耐圧性にも優れていることを知見して本発明を完成するに至ったものである。

【0021】まず、本発明Al-Ni-Y合金薄膜が、 $5\mu\Omega\text{cm}$ 以下の低い比抵抗を示す理由は、次の通りである。一般に、スパッタリング法により蒸着されるAl合金薄膜において、合金元素はAl中に固溶した状態にある。そして、この固溶した合金元素に伝導電子が散乱されることが原因で、Al合金薄膜では、比抵抗の大幅な増加が起こる。本発明Al-Ni-Y合金薄膜の合金元素であるNiとYも、Al中への固溶により、比抵抗の増加を引き起こす元素ではあるが、その影響度は、前記従来のTa、Ti、Fe系元素、Nd等の元素の影響よりは小さい。しかも、蒸着後のAl-Ni-Y合金薄膜において固溶しているNiとYが、前記熱履歴を受けることにより、固溶した分の一部又は全部が、 Al_3Ni 、 Al_3Y 、 Ni_2Y_3 等の金属間化合物として析出するため、熱履歴後には、 $5\mu\Omega\text{cm}$ 以下の低い比抵抗を示すものである。ここで、金属間化合物の粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、金属間化合物の析出場所は、結晶粒界または結晶粒内の少なくともいずれかである。

【0022】次に、本発明Al-Ni-Y合金薄膜が、繰り返しの熱履歴に対する高いヒロック耐性を示す理由について述べる。スパッタリング法により蒸着されたAl合金薄膜において、合金元素のNiとYはAl(マトリックス)中に固溶しているから、これらNiとYとの固溶強化によって、Al-Ni-Y合金薄膜は、前記Al-Ta、Al-Ti、Al-Fe系およびAl-Nd等の合金薄膜に比して、高い降伏応力を示すようになる。また、このNiとYとの含有によって、Al自体の結晶粒も微細化され、結晶粒微細化による結晶粒界強化によっても、Al-Ni-Y合金薄膜の降伏応力が更に向上する。

【0023】したがって、Al-Ni-Y合金薄膜が最初(一回目)の熱履歴を受ける際は、Al-Ni-Y合金薄膜が、固溶強化と結晶粒界強化により高い降伏応力を示すことで、塑性変形の一つであるヒロックの発生が抑制され、つまりは熱履歴に対する高いヒロック耐性を有する。そして、一度熱履歴を受けたAl-Ni-Y合金薄膜中では、NiとYの一部又は全部が、 Al_3Ni 、 Al_3Y 、 Ni_2Y_3 等の金属間化合物として析出しているため、これら金属間化合物による析出強化によって、Al-Ni-Y合金薄膜は高い降伏応力を示す。したがって、Al-Ni-Y合金薄膜が二回以上

(二回目以降)の熱履歴を受けても、この析出強化による高い降伏応力により支えられ、高いヒロック耐性を有することになる。

【0024】しかも、これら固溶強化、結晶粒界強化、金属間化合物による析出強化等の効果は、NiとYの含有量の増加に伴い大きくなり、Al-Ni-Y合金薄膜の降伏応力が更に増加して、より高いヒロック耐性が得られる。なおこの場合、Niの含有による比抵抗増加量は、Yの比抵抗増加量よりも小さい。そのため、比抵抗 $5\mu\Omega\text{cm}$ 以下の制約下では、Yより、Niを含有させる方が、比抵抗を増加させずに、Al-Ni-Y合金薄膜のヒロック耐性を向上させる点で好ましい。この点、Niの含有量については、優れたヒロック耐性を得るために0.3at%以上含有させることが好ましい。

【0025】更に、本発明Al-Ni-Y合金薄膜の陽極酸化膜が高い絶縁耐圧性を示す理由について述べる。通常、Yを含まないAl-Ni合金薄膜を陽極酸化させる場合、陽極酸化膜の形成過程において、合金元素のNiは酸化されず、イオンとして陽極酸化膜中に混入する。そして、このNiイオンが陽極酸化膜にわずかな導電性をもたらす結果、Al-Ni合金薄膜の陽極酸化膜では高い絶縁耐圧性が得られない。したがって、前記した通り、ヒロック耐性向上のためにはNiは多い方がよいが、陽極酸化膜の高い絶縁耐圧性を得るためには、逆に、陽極酸化膜へのNiの混入を防止すべきである。このNi混入による陽極酸化膜の絶縁性の劣化を抑えるためには、Niの含有量を4at%以下に抑えることが好ましい。以上よりNiの好ましい含有量は、0.3～4at%である。

【0026】この点、Yはこの陽極酸化膜へのNi混入防止という特異な役割を果たす。具体的には、Yを含むAl-Ni-Y合金薄膜では、陽極酸化の初期段階で、 Al_2Y 、 Al_3Y_2 、 Al_5Y_3 などのAlとYとの複合酸化物が生成し、これらの酸化物がバリア層となって、陽極酸化膜へのNiイオンの混入を防止し、この結果高い絶縁耐圧性が得られる。しかも、陽極酸化膜の一部または全部が、AlとYとの複合酸化物からなることも、高い絶縁耐圧性に寄与する。この場合、Yの含有量の増加に伴って、この陽極酸化膜の絶縁耐圧性が向上する。また、Yの含有量の増加に伴って、陽極酸化膜の表面において、突起物やピンホールなどの欠陥が少なくなり、表面がより平滑なものが得られるという効果も認められる。したがって、本発明Al-Ni-Y合金薄膜の陽極酸化膜は、ゲート絶縁薄膜に要求される、前記SiN薄膜並みの高い絶縁耐圧性、即ち、陽極酸化膜形成時の電圧よりも高い絶縁状態破壊電圧を有することができる。ここで、陽極酸化膜全体における複合酸化物の混在の割合(濃度)は0.2～3at%が好ましい。

【0027】以上、NiとYとの作用について述べたが、本発明Al-Ni-Y合金薄膜における、NiとYとの含有量についても説明する。まず、Niの含有量は、0.3 at% 以上

にする必要がある。図1に、Al-Ni-Y合金薄膜であって、Y含有量を0.3 at% と一定にし、Niの含有量を0～7at%まで変化させたものを熱処理(熱履歴)した場合の、ヒロック密度(単位表面積当たりが発生するヒロック数)と、Niの含有量との関係を示す。なお、この図1は後述する実施例2と同様の条件と方法でAl-Ni-Y合金薄膜を形成およびヒロック密度を測定している。図1から明らかな通り、Ni含有量が0.3at%を境として、0.3at%未満では、ヒロック密度が著しく高くなる。即ち、Niの含有量が0.3at%未満では、前記Niによるヒロック耐性向上効果が不十分となり、高いヒロック耐性が得られないことが裏付けられる。したがって、Niの含有量は、ヒロック耐性の点から0.3 at% 以上にする。

【0028】また、Yの含有量は、0.3 at% 以上にする必要がある。図2に、Al-Ni-Y合金薄膜で、Ni含有量を0.3 at% と一定にし、Yの含有量を0～3at%まで変化させたものを熱処理(熱履歴)した場合の、ヒロック密度と、Yの含有量との関係を示す。なお、この図2は後述する実施例2と同様の条件と方法でAl-Ni-Y合金薄膜を形成およびヒロック密度を測定している。図2から明らかな通り、Y含有量が0.3at%を境として、0.3at%未満ではヒロック密度が著しく高くなる。即ち、Yの含有量が0.3at%未満では、Yによるヒロック耐性向上効果が不十分となり、高いヒロック耐性が得られないことが裏付けられる。したがって、Yの含有量は、ヒロック耐性、および後述する陽極酸化膜の絶縁耐圧性向上効果の点から0.3 at%以上にする。

【0029】一方、NiとYの含有量は、 $0.22 C_{\text{Ni}} + 0.74 C_{\text{Y}}$ で表される式が、1.6 at% を超えないようにする必要がある(但し、 C_{Ni} :Ni含有量(at%)、 C_{Y} :Y含有量(at%))。本発明者等の知見によれば、NiとYの含有量と比抵抗には、図3に示す関係がある。即ち、図3に示す点線が $0.22 C_{\text{Ni}} + 0.74 C_{\text{Y}}$ と表され、この点線より上方では($0.22 C_{\text{Ni}} + 0.74 C_{\text{Y}}$ が1.6 at% を超えると)、図中の×印の通り、比抵抗が大きく増加してしまい、 $5\mu\Omega\text{cm}$ 以下の低い比抵抗が得られない。逆に、図3の点線より下方では($0.22 C_{\text{Ni}} + 0.74 C_{\text{Y}}$ が1.6 at% 以下であると)、図中の○印の通り、 $5\mu\Omega\text{cm}$ 以下の低い比抵抗が得られる。したがって、NiとYの含有量は、 $0.22 C_{\text{Ni}} + 0.74 C_{\text{Y}} \leq 1.6 \text{ at\%}$ とする。なお、この図3は後述する実施例1の表1のNo.1～25を、NiとYの含有量の関係で整理し直したものである。

【0030】なお、本発明Al-Ni-Y合金薄膜において、比抵抗を $5\mu\Omega\text{cm}$ 以下を満足した上で、高いヒロック耐性と陽極酸化膜の高い絶縁耐圧性を得るためには、薄膜合金組成が、Al-1.5～3.7at%Ni-1.0～1.6at%Yの範囲が好ましく、比抵抗を $4\mu\Omega\text{cm}$ 以下を満足した上で、高いヒロック耐性と陽極酸化膜の高い絶縁耐圧性を得るためには、薄膜合金組成が、Al-0.5～1.2at%Ni-0.4～0.6at%Yの範囲がより好ましい。また、本発明Al-Ni-Y合金薄

膜において、合金成分としてのNiとY以外の金属元素や、酸素等の不純物元素は、薄膜材料のターゲットの製造工程や、薄膜製造の過程で必然的に含まれる分や、あるいは、本発明Al-Ni-Y合金薄膜の諸特性を阻害しない範囲での含有は許容される。しかし、それらは概ね、薄膜の比抵抗を上げるなど、薄膜特性の阻害要因となる可能性があるため、その含有量は極力低く抑えるべきである。特に、酸素は薄膜中で Al_2O_3 を形成し、薄膜の比抵抗を上げ薄膜機能を阻害するので極力低く抑えるべきである。このため、Al-Ni-Y合金薄膜の諸特性を阻害しないために、許容される酸素量の上限値を1000ppmとすることが好ましい。また、NiおよびY以外のその他不純物の総量も、同様に上限値を1000ppmとすることが好ましい。

【0031】このように、本発明に係るAl-Ni-Y合金薄膜は優れた特性を有するので、半導体用電極、その内でも特に、比抵抗を $5\mu\Omega\text{cm}$ 以下と高いヒロック耐性、および陽極酸化膜の高い絶縁耐圧性が要求されるLCD（液晶ディスプレイ）用の電極として好適に用いることができる。

【0032】次に、本発明に係るAl-Ni-Y合金薄膜の製造方法について説明する。本発明Al-Ni-Y合金薄膜は、スパッタリング法により形成されることが望ましい。スパッタリング法以外にも、真空蒸着法、イオンプレーティング法、化学気相析出法等によって蒸着されることが可能である。しかし、スパッタリング法により形成されるAl-Ni-Y合金薄膜では、NiとYの含有の均一性が、特に優れている（含有の不均一性が無い）。また、NiとYの合金元素は、平衡状態ではAlに対する固溶限が極めて小さいが、スパッタリング法により形成されたものでは、NiとYが平衡状態での固溶限以上に、Al中に強制固溶され、NiとYの固溶強化により、その他の通常の薄膜形成法により形成されるAl合金薄膜と比較して、よりヒロック耐性等を著しく向上し得るからである。

【0033】また、前記各方法により形成されたAl合金薄膜上に陽極酸化皮膜を形成する方法は、通常乃至公知の陽極酸化処理方法が適用可能である。

【0034】更に本発明では、このAl合金薄膜をスパッタリング法等の蒸着により得るためのターゲットとして、合金成分としてNiとYを含有したAl合金とする。より好ましくは、合金成分としてNiを0.3 at%以上含有するとともに、Yを0.3 at%以上含有し、かつ $0.22\text{C}_{\text{Ni}} + 0.74\text{C}_{\text{Y}}$ が1.6at%以下であるAl合金とする。このように、Al合金薄膜と略同一組成成分範囲のAl合金をターゲット材を用いることにより、蒸着により得られる本発明Al合金薄膜の組成成分の再現性とNiとYの含有の均一性、および薄膜性能を保証することができる。

【0035】このAl合金ターゲット材は、溶解鋳造法によりAl合金溶湯から鋳片を製造する、あるいはスプレーフォーミング法により不活性ガス雰囲気内のチャンバー内

でAl合金溶湯流に高圧の不活性ガスを吹きつけ粉霧化し、半凝固状態の粉霧化粒子を受け皿に堆積させてビレットを製造し、これら鋳片やビレットのまま、あるいはこれらを適宜成形加工して、一体型のターゲット材とするのが好ましい。これら溶製Al合金ターゲット材は、NiやYなどの合金成分がAlマトリックス中に均一に固溶乃至分散して含まれる一体型になっており、材質が均一で、含まれる酸素量も低い。このため、例えば、NiとYとのチップをAlターゲット上に配置したような、単に合金成分を複合材化乃至組み合わせ材化した分割型ターゲット材に比して、形成されるAl合金薄膜の組成が安定し易く、又、薄膜中の酸素量を低くし得る等の利点を有している。

【0036】以上説明した通り、本発明に係るAl-Ni-Y合金薄膜は、スパッタリング法等の蒸着により成膜され、その時点ではNiとYの合金成分の全部又は一部が固溶した状態にあり、次の熱履歴で、上記固溶した合金成分の一部又は全部が金属間化合物として析出して、必要なヒロック耐性及び低比抵抗を達成する。したがって、本発明に係るAl-Ni-Y合金薄膜は、LCDの製造工程において、薄膜トランジスタを形成するなどの電極膜形成後の熱履歴において、薄膜成膜後に必然的に受ける熱履歴（300～400℃程度）を、薄膜自身の特性を向上させるための、金属間化合物を析出させる熱処理として、むしろ積極的に利用しているとも言え、この点が本発明の特徴の一つでもある。

【0037】この熱履歴により、固溶元素のNiとYを、金属間化合物としてどの程度析出させるかは、熱履歴条件と熱履歴前の固溶元素量、および必要なヒロック耐性及び低比抵抗特性に応じて設定される。ただ、NiとYとが金属間化合物として析出するためには、前記熱履歴の温度は、150℃以上の温度が必要であり、また、逆にそれが400℃超の温度では、熱履歴時にヒロックが生じてしまう。したがって、勿論熱履歴の温度は、LCD製造上の諸条件の方から決定されるが、本発明薄膜の特性向上の観点からは、熱履歴の最適温度は、150～400℃の範囲である。

【0038】

【実施例】

【実施例1】NiとYとを所定量含有する溶製Al-Ni-Y合金ターゲットを用い、DCマグネトロンスパッタリング法により、厚さ：0.5mm、大きさ：φ50mmの、コーニングNo. 7059 ガラス基板上に、厚さ：350nmで、合金組成を $\text{Al}-x\text{at}\%\text{Ni}-y\text{at}\%\text{Y}$ （ $x=0.1\sim 7$ 、 $y=0.1\sim 3$ ）の範囲で変えた合金薄膜を形成した。これらのAl-Ni-Y合金薄膜の組成をICPにより分析した。次に、この薄膜をフォトリソグラフィーならびにウェットエッチング（エッチャントは $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=75:5:20$ の混合液）により線幅100μm、線長10mmの比抵抗測定用ストレートパターンに加工した。その後、ホットウォール方式の加熱炉を用いて、

この薄膜に300℃で0.5hr加熱保持する真空熱処理(真空度 2.0×10^{-6} Torr以下)を施した。最後に、熱処理(熱履歴)後の薄膜の比抵抗を四探針法により室温にて測定した。前記Al-Ni-Y合金薄膜の組成および比抵抗値の結果を表1に示す。

【0039】表1の発明例No.7~9、12、13、17から明らかな通り、Niが0.3at%以上、Yが0.3at%以上、かつ $0.22C_{Ni} + 0.74C_Y$ が1.6以下の本発明条件を満足するAl-Ni-Y合金薄膜の場合、比抵抗が $5 \mu\Omega\text{cm}$ 以下となる。一方、これらのいずれかの条件を上限を超えてはされる比較例No.5、10、14、15、18~25は、比抵抗が $5 \mu\Omega\text{cm}$ 以上となっている。なお、Niが0.3at%未満、あるいはYが0.3at%未満の比較例No.1~4、6、11、16も、比抵抗が $5 \mu\Omega\text{cm}$ 以下であるが、これらは前記した通り、Niの含有量が0.3at%未満では、Niによるヒロック耐性向上効果が不十分となり、高いヒロック耐性が得られない。また、Yの含有量が0.3at%未満では、Yによるヒロック耐性向上効果と陽極酸化膜の絶縁耐圧性向上効果が不十分となるなどの他の問題がある。

【0040】

【表1】

略号	区分	Ni含有量(at%)	Y含有量(at%)	$0.22C_{Ni} + 0.74C_Y$ (at%)	比抵抗($\mu\Omega\text{cm}$)
1	比較例	0.1	0.1	0.10	3.5
2	比較例	0.1	0.3	0.24	3.7
3	比較例	0.1	1.2	0.87	4.4
4	比較例	0.1	2	1.50	5.0
5	比較例	0.1	3	2.24	5.7
6	比較例	0.3	0.1	0.14	3.6
7	発明例	0.3	0.3	0.29	3.7
8	発明例	0.3	1.2	0.95	4.4
9	発明例	0.3	2	1.55	5.0
10	比較例	0.3	3	2.29	5.7
11	比較例	3.2	0.1	0.78	4.2
12	発明例	3.2	0.3	0.93	4.4
13	発明例	3.2	1.2	1.59	5.0
14	比較例	3.2	2	2.18	5.6
15	比較例	3.2	3	2.92	6.4
16	比較例	6	0.1	1.39	4.9
17	発明例	6	0.3	1.54	5.0
18	比較例	6	1.2	2.21	5.7
19	比較例	6	2	2.80	6.3
20	比較例	6	3	3.54	7.0
21	比較例	7	0.1	1.61	5.1
22	比較例	7	0.3	1.76	5.2
23	比較例	7	1.2	2.43	5.9
24	比較例	7	2	3.02	6.5
25	比較例	7	3	3.76	7.2

0.22 C_{Ni} +0.74 C_Y において、 C_{Ni} : Ni含有量(at%)、 C_Y : Y含有量(at%)を、各々表す。

【0041】〔実施例2〕NiとYとを所定量含有する溶製Al-Ni-Y合金ターゲットを用い、DCマグネトロンスパッタリング法により、厚さ:0.5 μm 、大きさ: $\phi 50\text{mm}$ の、

コーニングNo.7059ガラス基板上に、厚さ:350nmで、合金組成をAl-xat%Ni-0.3at%Y($x=0.1 \sim 7$)の範囲で変えた合金薄膜を形成した。これらのAl-Ni-Y合金薄膜の組成をICPにより分析した。次に、この薄膜をフォトリソグラフィーならびにウェットエッチング(エッチャントは $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=75:5:20$ の混合液)により線幅10 μm のストライプパターンに加工した。その後、ホットウォール方式の加熱炉を用いて、この薄膜に300℃で0.5hr加熱保持する真空熱処理(真空度 2.0×10^{-6} Torr以下)を繰り返し5回実施し、各熱処理後におけるヒロック密度(単位表面積当たり発生するヒロック数)を顕微鏡による表面観察にて測定した。熱処理(熱履歴)後の薄膜のヒロック密度($\times 10^9 \text{m}^{-2}$)と熱履歴回数との関係を整理し、図4に示す。

【0042】図4から明らかな通り、Ni含有量が下限0.3at%未満のAl-0.1at%Ni-0.3at%Yの薄膜(○印、表1の比較例No.2に相当)は、熱履歴回数が増加するにしたがって、ヒロック密度が増加する。一方、Ni含有量が下限0.3at%以上の薄膜(△、▽、◇、□の各印、表1のNo.7、12、17、22に相当)は、熱履歴回数が増加してもヒロック密度は殆ど増加していない。したがって、薄膜が繰り返しの熱履歴に対して高いヒロック耐性を得るためには、Ni含有量を0.3at%以上にする必要があることが分かる。但し、図4において、本発明例は、Al-0.3at%Ni-0.3at%Yの薄膜(△印、表1の発明例No.7に相当)、Al-3.2at%Ni-0.3at%Yの薄膜(▽印、表1の発明例No.12に相当)、Al-6at%Ni-0.3at%Yの薄膜(◇印、表1の発明例No.17に相当)であって、Ni含有量で、 $0.22C_{Ni} + 0.74C_Y$ が1.6を超えるAl-7at%Ni-0.3at%Yの薄膜(□印、表1の比較例No.22に相当)は、前記表1のところで述べた通り、比抵抗が $5 \mu\Omega\text{cm}$ を超えてしまい、低比抵抗が得られない別の問題を有する。

【0043】〔実施例3〕NiとYとを所定量含有する溶製Al-Ni-Y合金ターゲット、比較のためのAl-Sc合金ターゲット、Al-La合金ターゲットを各々使い、DCマグネトロンスパッタリング法により、厚さ:0.5 μm 、大きさ: $\phi 50\text{mm}$ の、コーニングNo.7059ガラス基板上に、厚さ:350nmで、組成がAl-2.0at%Ni-1.5at%Y合金薄膜、Al-1.6at%Sc合金薄膜Al-1.0at%La合金薄膜を形成した。なお、これらのAl合金薄膜の組成はICPにより分析した。次に、これらの薄膜をフォトリソグラフィーならびにウェットエッチング(エッチャントは $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=75:5:20$ の混合液)により線幅10 μm のストライプパターンに加工した。その後、ホットウォール方式の加熱炉を用いて、この薄膜に300℃で0.5hr加熱保持する真空熱処理(真空度 2.0×10^{-6} Torr以下)を繰り返し5回実施し、各熱処理後におけるヒロック密度(単位表面積当たり発生するヒロック数)を顕微鏡による表面観察にて測定した。熱処理(熱履歴)後の薄膜のヒロック密度($\times 10^9 \text{m}^{-2}$)と熱履歴回数との関係を整理し図5に示

す。

【0044】図5から明らかな通り、Al-1.6at%Sc 合金薄膜(△印)、Al-1.0at%La 合金薄膜(□印)は、熱履歴回数が増加するにしたがって、ヒロック密度が増加する。一方、本発明に係るAl-2.0at%Ni-1.5at%Y 合金薄膜(○印)は、熱履歴回数が増加してもヒロック密度は殆ど増加していない。したがって、本発明Al-Ni-Y 合金薄膜が、繰り返しの熱履歴に対して、高いヒロック耐性を有していることが裏付けられる。

【0045】〔実施例4〕NiとYとを所定量含有する溶製Al-Ni-Y 合金ターゲット、比較のためのAl-Ni合金ターゲットを各々用い、DCマグネトロンスパッタリング法により、厚さ:0.5 μ m、大きさ:φ50mmの、コーニングNo.7059のガラス基板上に、厚さ:500nmで、組成がAl-0.3at%Ni-yat%Y(y=0.1~3)合金薄膜、Al-0.3at%Ni 合金薄膜を形成した。なお、これらのAl合金薄膜の組成はICPにより分析した。次に、これらの薄膜をフォトリソグラフィならびにウェットエッチング(エッチャントはH₃PO₄:HNO₃:H₂O=75:5:20の混合液)により線幅100 μ mの絶縁状態破壊電圧測定用のストレートパターンに加工した。

【0046】その後、この薄膜のパターン部分を陽極酸化して膜厚200nmの陽極酸化膜を形成した。電解浴には酒石酸水溶液とエチレングリコールとの混合液(3.0wt%酒石酸水溶液:エチレングリコール=10:90)を使用した。また、陽極酸化膜を成長させる際の電流密度を0.2mA/cm²、そして膜厚を均一化する際の電圧を80V、印加時間を10minとした。更に、陽極酸化膜を形成した下部電極膜の上に、下部電極膜と同じ合金組成からなるAl-0.3at%Ni-yat%Y(y=0.1~3)合金薄膜、Al-0.3at%Ni 合金薄膜を、上部電極膜として各々形成した。この上部電極膜をフォトリソグラフィならびにウェットエッチングにて、下部電極膜のストレートパターンに直交する線幅100 μ mのストレートパターンに加工して、下部電極膜/陽極酸化膜/上部電極膜(電極面積100 μ m×100 μ m)の構造からなる絶縁状態破壊電圧測定用の試料を作成した。そして、この試料の陽極酸化膜に電圧を印加し、陽極酸化膜の絶縁状態が破壊されときの電圧(絶縁状態破壊電圧)を測定した。これらの結果を、表2および図6に示す。

【0047】Al合金薄膜の金属元素含有量とAl合金薄膜の陽極酸化膜の絶縁状態破壊電圧との関係を示す、表2および図6から明らかな通り、Al-0.3at%Ni-yat%Y(y=0.1~3)合金薄膜の陽極酸化膜(○、△、▽、◇、□の各印)は、Yを含めAl-0.3at%Ni 合金薄膜の陽極酸化膜(●印)よりも高い絶縁状態破壊電圧を示している。但し、同じAl-Ni-Y 合金薄膜の陽極酸化膜のうちでも、Y含有量が0.1at%とY下限値より少ないAl-0.3at%Ni-0.1at%Yの薄膜の陽極酸化膜(○印表1の比較例No.6に相当)は、陽極酸化膜形成時の電圧80Vよりも低い絶縁状

態破壊電圧を示し、前記電圧80Vよりも高い絶縁状態破壊電圧を示す、Y含有量が0.3at%以上の陽極酸化膜(△、▽、◇、□の各印)に比して、絶縁耐圧性が劣る。したがって、絶縁耐圧性に優れるためには、Y量が0.3at%以上必要であることが分かる。但し、図6において、本発明例は、Al-0.3at%Ni-0.3at%Yの薄膜(△印、表1の発明例No.7に相当)、Al-0.3at%Ni-1.2at%Yの薄膜(▽印、表1の発明例No.8に相当)、Al-0.3at%Ni-2at%Yの薄膜(◇印、表1の発明例No.9に相当)であって、Y含有量が上限2at%を超えるAl-0.3at%Ni-3at%Yの薄膜(□印、表1の比較例No.10に相当)は、前記表1のところで述べた通り、比抵抗が5 μ Ω cmを超えてしまい、低比抵抗が得られない別の問題を有する。この実施例での絶縁状態破壊電圧の許容範囲は80V以上となる。但し、陽極酸化皮膜の絶縁状態破壊電圧は陽極酸化皮膜の膜厚が小さくなるほど低くなる。このため、膜厚の下限値である20nmの場合でも十分に高い絶縁状態破壊電圧を得るためには、少なくとも15V以上の絶縁状態破壊電圧を有する必要がある。

【0048】

【表2】

Al合金薄膜のNi,Y含有量		陽極酸化皮膜の 絶縁状態破壊電圧 (V)
Ni(at%)	Y(at%)	
0.3	—	40.0
0.3	0.1	60.0
0.3	0.3	87.0
0.3	1.2	94.0
0.3	2	101
0.3	3	108

【0049】

【発明の効果】本発明に係る半導体電極用Al合金薄膜は、以上の如き構成を有し作用をなすものであり、ヒロック耐性に優れて成膜後の熱履歴においてヒロックが生じ難く、繰り返しの熱履歴に対して高いヒロック耐性を得ることが可能で、該熱履歴の後は比抵抗が低下し、従って、該熱履歴の前(或いは更に熱履歴時点)及び後で各々必要な高ヒロック耐性及び低比抵抗という条件(要件)を充たすとともに、陽極酸化膜の絶縁耐圧性にも優れている。そのため、アクティブマトリックス型液晶ディスプレイ(LCD等)の如く、薄膜トランジスタが使

用される機器での半導体用電極として好適に用いることができる。従って、これら各機器の高機能化及び品質向上を図ることができるようになるという効果を奏し、更に、今後の液晶ディスプレイ等の大画面化・高精細化に対応し得、それに寄与し得るようになるという効果を奏する。

【0050】また、本発明に係るスパッタリングターゲットは、上記半導体電極の形成をスパッタリング法により行う場合に好適に使用し得、形成される半導体用電極の組成が安定し易い等の利点を有し、より特性の安定した半導体電極が得られるようになるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 Al合金薄膜の、ヒロック密度とNi含有量との関係を示す説明図である。

【図2】 Al合金薄膜の、ヒロック密度とY含有量との関係を示す説明図である。

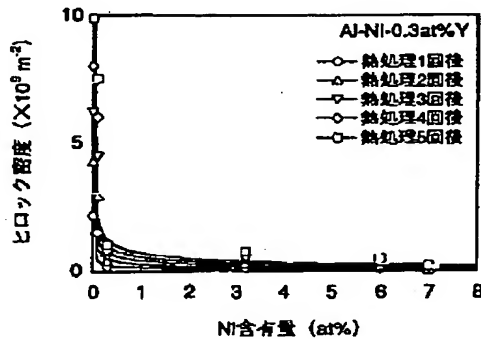
【図3】 Al合金薄膜の、NiとYの含有量と比抵抗との関係を示す説明図である。

【図4】 実施例2に係るAl合金薄膜の、ヒロック密度と熱履歴回数との関係を示す説明図である。

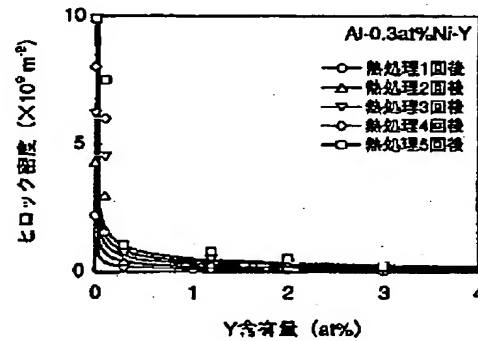
【図5】 実施例3に係るAl合金薄膜の、ヒロック密度と熱履歴回数との関係を示す説明図である。

【図6】 実施例4に係るAl合金薄膜の、陽極酸化膜の絶縁状態が破壊されるとききの電圧（絶縁状態破壊電圧）を示す説明図である。

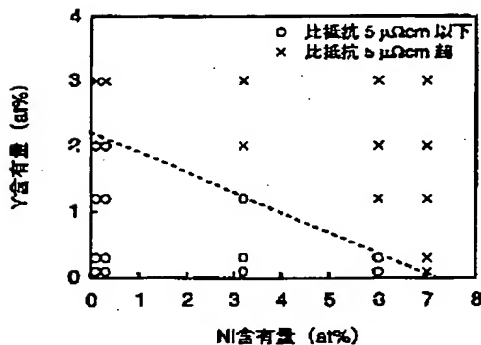
【図1】



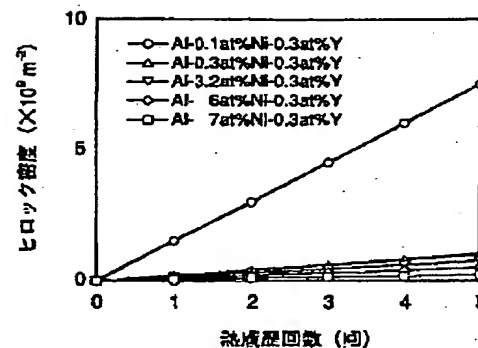
【図2】



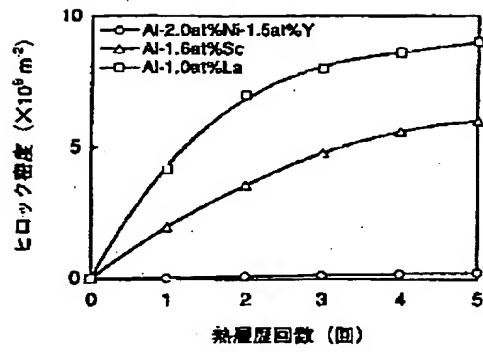
【図3】



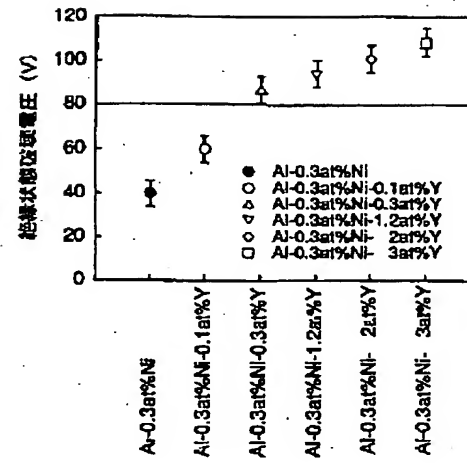
【図4】



【図5】



【図6】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.